

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-106760

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	B
C 0 8 G 73/02	NTC		C 0 8 G 73/02	NTC
H 0 1 J 1/30			H 0 1 J 1/30	B

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平7-288169

(22)出願日 平成7年(1995)10月11日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 神代 和浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

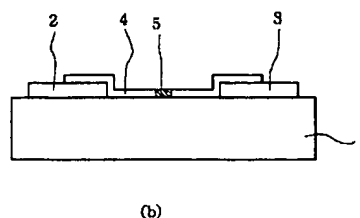
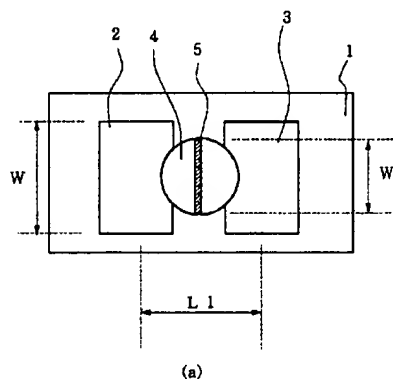
(74)代理人 弁理士 伊東 哲也 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子放出素子、電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 膜厚が均一で良好な電子放出特性の優れた電子放出素子、電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上の対向する電極間に電子放出部を有する電子放出素子で、金属化合物を加熱焼成する過程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、有機金属化合物ポリマーを含む水溶液の液滴を前記電極間に付与する工程と、前記基板を加熱焼成して前記液滴を付与された位置に導電膜を形成して電子放出部とする工程とを含むことを特徴とする電子放出素子の製造方法及び該電子放出素子を用いた電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の対向する電極間に電子放出部を有する電子放出素子で、金属化合物を加熱焼成する過程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、有機金属化合物ポリマーを含む水溶液の液滴を前記電極間に付与する工程と、前記基板を加熱焼成して前記液滴を付与された位置に導電膜を形成して電子放出部とする工程とを含むことを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記有機金属化合物ポリマーが、分子中に下式のアミノ基及びイミノ基を有するポリアミンにおいてアミノ基及びイミノ基の一部が金属を配位している構造を有することを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【化1】

-NHn-: (但し、n=0、1、2)

【請求項3】 前記ポリアミンが、ポリエチレンジアミンまたはポリアリルアミンであることを特徴とする請求項2に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記有機金属化合物ポリマーにおいてアミノ基及びイミノ基に対する金属の含有率モル比で金属／アミノ基及びイミノ基＝1／4以下であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 前記有機金属化合物ポリマー中の金属が、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pbのいずれかであることを特徴とする請求項4に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項6】 前記水溶液の前記金属含有量が、0.01重量％から5重量％の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項7】 前記液滴付与手段がインクジェット方式であることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項8】 前記液滴付与手段がバブルジェット方式であることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項9】 前記電子放出素子が表面伝導型であることを特徴とする請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を請求項1ないし9のいずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項11】 電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体とを具備する表示素子の製造方法であって、該電子放出素子を請求項1ないし9のいずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする表示素子の製

造方法。

【請求項12】 電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体と、外部信号に基づいてを該素子へ印加する電圧を制御する駆動回路とを具備する画像形成装置の製造方法であって、該電子放出素子を請求項1ないし9のいずれかに記載の方法で製造したことを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子放出素子、電子源、表示装置及び画像形成装置の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、電子線発生装置や画像形成装置等の電子源として用いられる電子放出素子の製造方法及びそれを用いた電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子放出素子としては大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた2種類のもの知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下、「FE型」という。）、金属／絶縁層／金属型（以下、「MIM型」という。）や、表面伝導型電子放出素子等がある。FE型の例としてはW. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956) あるいはC. A. Spindt, "PHYSICAL Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等に開示されたものが知られている。

【0003】MIM型の例としてはC. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Apply. Phys., 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0004】表面伝導型電子放出素子の例としては、M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Phys., 10, 1290 (1965) 等に開示されたものがある。

【0005】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等によるSnO₂ 薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの [G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)]、In₂O₃/SnO₂ 薄膜によるもの [M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans.

ED Conf. ”、519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの [荒木久 他：真空、第26巻、第1号、22頁 (1983)] 等が報告されている。

【0006】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として前述のM. ハートウェルの素子構成を図13に模式的に示す。同図において1は基板である。4は導電性薄膜で、H型形状のパターンに、スパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部5が形成される。尚、図中の素子電極間隔Lは、0.5mm〜1mm、W' は、0.1mmで設定されている。

【0007】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に導電性薄膜4を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部5を形成するのが一般的であった。即ち、通電フォーミングとは前記導電性薄膜4両端に直流電圧あるいは非常にゆっくりとした昇電圧例えば1V/分程度を印加通電し、導電性薄膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成することである。尚、電子放出部5は導電性薄膜4の一部に亀裂が発生しその亀裂付近から電子放出が行われる。前記通電フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、上述導電性薄膜4に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述の電子放出部5より電子を放出せしめるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したような従来の電子放出素子は主に半導体プロセスに準じたフォトリソグラフ技術を利用して製造されたため、大面積基板に素子を形成することが困難であるとともに、製造コストが

【0009】

【発明の目的】本発明は上記従来技術における電子放出部形成用薄膜の製造工程を簡略化し、低コストの電子放出素子、表示素子、画像形成装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の化学構造を有する水に可溶性の有機金属化合物ポリマーを用いた電子放出素子の製造方法とすることによって、上記の問題を解決することができる本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明の電子放出素子の製造方法は、基板上の対向する電極間に電子放出部を有する電子放出素子で、金属化合物を加熱焼成する過程を経て電子放出部を形成する電子放出素子の製造方法において、有機金属化合物ポリマーを含む水溶液の液滴を前記電極間に付与する工程と、前記基板を加熱焼成して前記液滴を付与された位置に導電膜を形成して電子放出部とする工程とを含むことを特徴とするものである。

【0012】本発明の電子放出素子の製造方法では、特に電子放出素子が表面伝導型であることが好ましい。

【0013】本発明は、該電子放出素子を用いた電子源、表示素子及び画像形成装置の製造方法をも包含する。

【0014】本発明の電子源の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0015】本発明の表示素子の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体とを具備する表示素子の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0016】本発明の画像形成装置の製造方法は、電子放出素子と該素子への電圧印加手段を具備する電子源と、該素子から放出される電子を受けて発光する発光体と、外部信号に基づいてを該素子へ印加する電圧を制御する駆動回路とを具備する画像形成装置の製造方法であって、該電子放出素子を本発明の前記電子放出素子の製造方法で製造したことを特徴とするものである。

【0017】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】本発明の電子放出素子の製造方法で用いられる有機金属化合物ポリマーとしては、その分子中に下式のアミノ基及びイミノ基を有するポリアミンにおいて、アミノ基及びイミノ基の一部が金属を配位している構造を有するポリマーが好ましい。

【0019】

【化2】

$-NHn-$ ：(但し、 $n=0, 1, 2$)

本発明で用いられる有機金属化合物ポリマーとしては、金属と結合可能なアミノ基及びイミノ基を有するポリアミンを有機配位子として含む有機金属錯体が適当である。そのポリアミンとして、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミンなどが好ましく用いられる。このように非晶質性のポリアミンを用いることにより、結晶化の抑制が図られ、膜の均一性を高めることができる。また、有機配位子としてのポリマーを用いることにより、分子オーダーで金属を均一に分散できるという効果がある。

【0020】この電子放出素子の製造方法で用いられる有機金属化合物ポリマーにおいて、アミノ基及びイミノ基に対する金属の含有率は、モル比で金属/アミノ基及びイミノ基=1/4以下であることが望ましい。これ以上金属含有率が高くなると、金属とアミノ基の結合によるポリマー鎖の架橋反応が起って、不溶不融の取扱い困難な化合物が生成する。前記溶液の金属濃度範囲は、用いる金属元素の種類や金属塩の種類によって最適な範囲が多少異なるが、一般的には重量で0.01%以上、5

%以下の範囲が適当である。金属濃度が低すぎる場合、基板に所望の量の金属を付与するために多量の前記溶液の液滴の付与が必要になり、その結果液滴付与に要する時間が長くなるのみならず、基板上に無用に大きな液溜りを生じてしまい所望の位置のみに金属を付与する目的が達成できなくなる。逆に前記溶液の金属濃度が高すぎると、基板に付与された液滴が後の工程で乾燥あるいは焼成される際に著しく不均一化し、その結果として電子放出部の導電膜が不均一になり電子放出素子の特性を悪化させる。

【0021】本発明で用いられる前記有機金属化合物ポリマーの金属元素としては、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等を用いることができる。

【0022】上記の有機金属化合物ポリマー溶液を基板に付与する手段は、液滴を形成し付与することが可能ならば任意の方法でよいが、特に微笑な液滴を効率よく適度な精度で発生付与でき制御性も良好なインクジェット方式が便利である。インクジェット方式にはピエゾ素子等のメカニカルな衝撃により液滴を発生付与するものや、微笑ヒータ等で液を加熱し、突沸により液滴を発生付与するバブルジェット方式があるが、いずれの方式でも十ナノグラム程度から数十マイクログラム程度までの微笑液滴を再現性良く発生し基板に付与することができる。

【0023】上記手段で基板に付与された有機金属化合物ポリマー溶液は乾燥、焼成工程を経て導電性無機微粒子膜とすることにより、基板上に電子放出のための無機微粒子膜を形成する尚、ここで述べる微粒子膜とは複数の微粒子が集合した膜であり、微視的に微粒子（島状も含む）の膜をさす。また微粒子膜の粒径とは、前記状態で粒子形状が認識可能な微粒子についての径を意味する。

【0024】乾燥工程は通常用いられる自然乾燥、送風乾燥、熱乾燥等を用いればよい。焼成工程は通常用いられる加熱手段を用いれば良い。乾燥工程と焼成工程とは必ずしも区別された別工程として行う必要はなく、連続して同時に行ってもかまわない。

【0025】

【作用】上記のような方法に従い無機微粒子膜を形成して部形成導電性薄膜とするならば、液滴付与工程において基板の任意の部位にのみ液滴を選択的に付与できる。従って有機金属等を基板全面に塗布し焼成してから不要部分の導電性無機微粒子膜をフォトリソグラフ技術を適用して除去するといった従来工程を簡略で低コストな工程に置き換えることができる。

【0026】本発明を適用し得る表面伝導型電子放出素子の基本的構成には大別して、平面及び垂直型の2つがある。

【0027】まず、平面型表面伝導型電子放出素子につ

いて説明する。

【0028】図1は、本発明を適用可能な平面型表面伝導型電子放出部の構成を示す模式図であり、図1aは平面図、図1bは断面図である。

【0029】図1において、1は基板、2、3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成したSiO₂を積層したガラス基板及びアルミナ等のセラミックス基板及びSi基板等を用いることができる。

【0030】対向する素子電極2、3の材料としては、一般的導体材料を用いることができる。これは例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或は合金およびPd、Ag、Au、RuO₂、Pd-Ag等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In₂O₃-SnO₂等の透明導体およびポリシリコン等の半導体材料等より適宜選択される。

【0031】素子電極間隔L、素子電極長さW、導電性薄膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して、設計される。素子電極間隔Lは、好ましくは、数千オングストロームから数百マイクロメートルの範囲とすることができ、より好ましくは、素子電極間に印加する電圧等を考慮して数マイクロメートルから数十マイクロメートルの範囲とすることができる。

【0032】素子電極長さ(W)は、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数マイクロメートルから数百マイクロメートルの範囲とすることができる。素子電極2、3の膜厚dは、数百オングストロームから数マイクロメートルの範囲とすることができる。尚、図1に示した構成だけでなく、基板1上に、導電性薄膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とすることもできる。

【0033】導電性薄膜4は、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は、素子電極2、3へのステップカバレッジ、素子電極2、3間の抵抗値及び後述する通電フォーミング条件等によって、適宜設定されるが、通常は、数オングストロームから数千オングストロームの範囲とするのが好ましく、より好ましくは10Åより500Åの範囲とするのが良い。その抵抗値は、Rsが10の2乗から10の7乗オーム/□の値である。なおRsは、厚さがt、幅がWで長さが1の薄膜の抵抗Rを、 $R = R_s (1/w)$ とおいたときに現れる。本願明細書において、フォーミング処理については、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗状態を形成する処理を包含するものである。

【0034】ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子

が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なりあった状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、数オングストロームから数千オングストロームの範囲、好ましくは、10 Åから200 Åの範囲である。

【0035】尚、本発明では頻繁に「微粒子」という言葉を用いるので、その意味について説明する。

【0036】小さな粒子を「微粒子」と呼び、これより小さなものを「超微粒子」と呼ぶ。「超微粒子」よりもさらに小さく原子の数が数百個程度以下のものを「クラスター」と呼ぶことは広く行われている。

【0037】しかしながら、それぞれの境は厳密なものではなく、どのような性質に注目して分類するかにより変化する。また「微粒子」と「超微粒子」を一括して「微粒子」と呼ぶ場合もあり、本明細書中での記述はこれに沿ったものである。「実験物理学講座14 表面・微粒子」（木下是雄 編、共立出版 1986年9月1日発行）では次のように記述されている。

【0038】「本稿で微粒子と言うときにはその直径がだいたい2〜3 μm程度から10 nmまでとし、特に超微粒子というときは粒径が10 nm程度までを意味することにする。両者を一括して単に微粒子と各こともあってけっして厳密なものではなく、だいたいの目安である。粒子を構成する原子の数が2個から数十〜数百個程度の場合はクラスターと呼ぶ。」（195ページ 22〜26行目）

付言すると、新技術開発事業団の“林・超微粒子プロジェクト”での「超微粒子」の定義は、粒径の下限はさらに小さく、次のようなものであった。

【0039】「創造化学技術推進精度の“超微粒子プロジェクト”（1981〜1986）では、粒子の大きさ（径）がおおよそ1〜100 nmの範囲のものを“超微粒子”（ultra fine particle）と呼ぶことにした。すると1個の微粒子はおおよそ100〜108個くらいの原子の集合体ということになる。原子の尺度でみれば超微粒子は大〜巨大粒子である。」（「超微粒子—創造科学技術—」林主税、上田良二、田崎明 編； 三田出版 1988年 2ページ1〜4行目）

「超微粒子よりさらに小さいもの、すなわち原子が数百〜数百個で構成される1個の粒子は、ふつうクラスターと呼ばれる」（同書2ページ12〜13行目）

上記のような一般的な呼び方をふまえて、本明細書において「微粒子」とは多数の原子・分子の集合体で、粒径の下限は数オングストローム〜10オングストローム程度、上限は数 μm程度のものを指すこととする。

【0040】電子放出部5は、導電性薄膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性薄膜4の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手

法等に依存したものとなる。電子放出部5の内部には、数オングストロームから数百オングストロームの範囲の粒径の導電性微粒子が依存する場合もある。この導電性微粒子は、導電性薄膜4を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。電子放出部5及びその近傍の導電性薄膜4には、炭素及びその近傍の導電性薄膜4には、炭素及び炭素化合物を有することもできる。

【0041】次に、垂直型表面伝導型電子放出素子について説明する。

【0042】図2は、本発明の表面伝導型電子放出素子を適用できる垂直型表面伝導型電子放出素子の一例を示す模式図である。

【0043】図2においては、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。

21は、段差形成部である。基板1、素子電極2及び3、導電性薄膜4、電子放出部5は、前述した平面型表面伝導型電子放出素子の場合と同様な材料で構成することができる。段差形成部21は、真空蒸着法、スパッタ法等で形成されたSiO₂等の絶縁性材料で構成することができる。段差形成部21の膜厚は、先に述べた平面型表面伝導型電子放出素子の素子電極間隔Lに対応し、数千オングストロームから数十マイクロメートルの範囲とすることができる。この膜厚は、段差形成部の製法及び素子電極間に印加する電圧を考慮して設定されるが、数百オングストロームから数マイクロメートルの範囲が好ましい。導電性薄膜4は、素子電極2及び3と段差形成部21作成後に、該素子電極2、3の上に積層される。電子放出部5は、図2においては、段差に形成されているが、作成条件、フォーミング条件等に依存し、形状、位置ともこれに限られるものでない。上述の表面伝導型電子放出素子の製造方法としては様々な方法があるが、その一例を図3に模式的に示す。

【0044】以下、図1及び図3を参照しながら製造方法の一例について説明する。図3においても、図1に示した部位と同じ部位には同一の符号を付している。

【0045】1) 基板1を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を体積後、堆積後、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて基板1上に素子電極2、3を形成する（図3（a））。

【0046】2) 素子電極2、3を設けた基板1に、有機金属ポリマーを含む水溶液を付与する工程を図3で説明する。液滴付与手段21を用いて、有機金属化合物ポリマーを含む水溶液の液滴22を、基板1の素子電極2と3ギャップ部分に、両電極にまたがるように付与して液溜り23を形成する（図3（b））。この基板を乾燥、焼成して導電性薄膜4を形成する（図3（c））。

【0047】有機金属化合物ポリマー原料のポリイミジンと金属塩を混合するだけで得られる。ポリエチレン

イミンあるいはポリアリルアミンの水溶液と、硝酸金属塩、ハロゲン化金属塩、硝酸金属塩等の金属塩の水溶液あるいは有機溶媒溶液とを混合し数時間放置するだけで得られる。金属は、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等を用いることができる。

【0048】3) つづいて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程の方法の一例として通電処理による方法を説明する。素子電極2、3間に不図示の電源を用いて、通電を行うと、導電性薄膜4の部位に構造の変化した電子放出部5が形成される(図3(c)、図3(d))。通電フォーミングによれば導電性薄膜4を局部的に破壊、変形もしくは変質等の構造の変化した部位が形成される。該部位が電子放出部5を構成する。通電フォーミングの電圧波形の例を図4に示す。

【0049】電圧波形は、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する場合図4に示した手法とパルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する図4bに示した手法がある。

【0050】図4における T_1 及び T_2 は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常 T_1 は1マイクロ秒〜10ミリ秒、 T_2 は、10マイクロ秒〜100ミリ秒の範囲で設定される。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、表面伝導型電子放出素子形態に応じて適宜選択される。このような条件のもと、例えば、数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【0051】図4bにおける T_1 及び T_2 は、図4aに示したのと同様とすることができる。三角波の波高値(通電フォーミング時のピーク電圧)は、例えば0.1Vステップ程度ずつ、増加させることができる。

【0052】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔 T_2 中に、導電性薄膜4を局部的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば、0.1V程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて、1Mオーム以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【0053】4) フォーミングを終えた素子には、活性化工程と呼ばれる処理を施すのが好ましい。活性化工程とは、この工程により、素子電流 I_f 、放出電流 I_e が、著しく変化する工程である。活性化工程は、例えば有機物質のガスを含有する雰囲気下で、通電フォーミングと同様に、パルスの印加を繰り返すことで行うことができる。この雰囲気は、例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気に残留する有機ガスを利用して形成することができる。他、イオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。このときの好ましい有機物質のガス圧は、前述の

応用の形態、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため場合に依り適宜設定される。適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることが出来、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど C_nH_{2n+2} で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど C_nH_{2n} 等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミンフェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から、炭素あるいは炭素化合物が素子上に堆積し、素子電流 I_f 、放出電流 I_e が、著しく変化するようになる。活性化工程の終了判定は、素子電流 I_f と放出電流 I_e を判定しながら、適宜行う。尚、パルスが幅、パルス間隔、パルス波高値などは、適宜設定される。

【0054】炭素及び炭素化合物とは、グラファイト(いわゆる高配向性熱分解炭素HOPG、熱分解炭素PG、無定形炭素GC)を包含する、HOPGはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、PGは結晶粒が200Å程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が20Å程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。)非晶質カーボン(アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す)であり、その膜厚は500Å以下の範囲とするのが好ましく、300Å以下の範囲とするのがより好ましい。

【0055】5) このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質を排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを使用するのが好ましい。具体的には、ソーブションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。

【0056】前記活性化の工程で、排気装置として油拡散ポンプやロータリーポンプを用い、これから発生するオイル成分に由来する有機ガスをを用いた場合は、この成分の分圧を極力低く抑える必要がある。真空容器内の有機成分の分圧は上記の炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で 1×10^{-8} Torr以下が好ましく、さらには 1×10^{-10} Torr以下が特に好ましい。さらに真空容器内を排気するときには、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は、80〜200℃で5時間以上が望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成など

の諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、 $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ Torr以下が好ましく、さらに 1×10^{-8} Torrが特に好ましい。安定化工程を行った後の、騒動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することが出来る。

【0057】このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流 I_f 、放出電流 I_e が安定する。

【0058】上述した工程を経て得られた本発明を適用可能な電子放出素子の基本特性について図5、図6を参照しながら説明する。

【0059】図5は、真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置は測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図5においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。図5において、55は真空容器であり、56は排気ポンプである。真空容器55内には電子放出素子が配置されている、即ち、1は電子放出素子を構成する基体であり、2及び3は素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部である。51は、電子放出素子に素子電圧 V_f を印加するための電源、50は素子電極2・3間の導電性薄膜4を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計、54は素子の電子放出部より放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極である。53はアノード電極54に電圧を印加するための高圧電源、52は素子の電子放出部5より放出される放出電流 I_e を測定するための電流計である。一例として、アノード電極の電圧を1kV～10kVの範囲とし、アノード電極と電子放出素子との距離 H を2mm～8mmの範囲として測定を行うことができる。

【0060】真空容器55内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプ56は、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空装置系と、更に、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。ここに示した電子源基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより200度まで加熱できる。従って、この真空処理装置を用いると、前述の通電フォーミング以降の工程も行うことができる。

【0061】図6は図5に示した真空処理装置を用いて測定された放出電流 I_e 、素子電流 I_f と素子電圧 V_f の関係を模式的に示した図である。図6においては、放出電流 I_e が素子電流 I_f に比べて著しく小さいので、任意単位で示している。尚、縦、横軸ともリニアスケールである。

【0062】図6からも明らかなように、本発明の適用

可能な表面伝導型電子放出素子は、放出電流 I_e に関して対する三つの特徴的特性を有する。

【0063】即ち、(i)本素子はある電圧(しきい値電圧と呼ぶ、図6中の V_{th})以上の素子電圧を印加すると急激に放出電流 I_e が増加し、一方しきい値電圧 V_{th} 以下では放出電流 I_e がほとんど検出されない。つまり、放出電流 I_e に対する明確なしきい値電圧 V_{th} を持った非線形素子である。

【0064】(ii)放出電流 I_e が素子電圧 V_f に単調増加依存するため、放出電流 I_e は素子電圧 V_f で制御できる。

【0065】(iii)アノード電極54に捕捉される放出電荷は、素子電圧 V_f を印加する時間に依存する。すなわち、アノード電極54に捕捉される電荷量は、素子電圧 V_f を印加する時間により制御できる。

【0066】以上の説明により理解されるように、本発明の適用可能な表面型伝導型電子放出素子は、入力信号に応じて、電子放出特性を容易に制御できることとなる。この性質を利用すると複数の電子放出素子を配して構成した電子源、画像形成装置等、多方面への応用が可能となる。

【0067】図6においては、素子電流 I_f が素子電圧 V_f に対して単調増加する(以下、「MI特性」という。)例を実線に示した。素子電流 I_f が素子電圧 V_f に対して電圧制御型負性抵抗特性(以下、「VCNR特性」という。)を示す場合もある(不図示)。また、これら特性は、前述の工程を制御することで制御できる。本発明を適用可能な電子放出素子の応用例について以下に述べる。本発明の適用可能な表面伝導型電子放出素子の複数の個を基板上に配列し、例えば電子源あるいは、画像形成装置が構成できる。

【0068】電子放出素子の配列については、種々のものが採用できる。

【0069】一例として、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し(行方向と呼ぶ)、この配線と直行する方向(列方向と呼ぶ)で、該電子放出素子の上方に配した制御電極(グリッドとも呼ぶ)により、電子放出素子からの電子を制御駆動するはしご状配置のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向及びY方向に行列状に複数配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。まず単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【0070】本発明を適用可能な表面伝導型電子放出素子については、前述したとおり(i)ないし(iii)の特性がある。即ち、表面伝導型電子放出素子からの放出電子は、しきい値電圧以上では、対向する素子電極間

に印加するパルス状電圧の波高値と巾で制御できる。一方、しきい値電圧以下では、殆ど放出されない。この特性によれば、多数の電子放出素子を配置した場合においても、個々の素子に、パルス状電圧を適宜印加すれば、入力信号に応じて、表面伝導型電子放出素子を選択して電子放出量を制御できる。

【0071】以下この原理に基づき、本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる電子源基板について、図7を用いて説明する。図7において、71は電子源基板、72はX方向配線、73はY方向配線である。74は表面伝導型電子放出素子、75は結線である。尚、表面伝導型電子放出素子74は、前述した平面型あるいは垂直型のどちらであってもよい。

【0072】m本のX方向配線72はDX1、DX2、...DXmからなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設定される。Y方向配線73はDY1、DY2、...DYnのn本の配線よりなり、X方向配線72と同様に形成される。これらm本のX方向配線72とn本のY方向配線73との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している(m、nは、共に正の整数)。

【0073】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等で形成されたSiO₂等で構成される。例えば、X方向配線72を形成した基板71の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線72とY方向配線73の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線72とY方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0074】表面伝導型放出素子74を構成する一対の電極(不図示)は、m本のX方向配線72とn本のY方向配線73と、導電性金属等からなる結線75によって電気的に接続されている。

【0075】配線72と配線73を構成する材料、結線75を構成する材料、結線75を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0076】X方向配線72には、X方向に配列した表面伝導型放出素子74の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73には、Y方向に配列した表面伝導型放出素子74の各列を入力信号に応じて、変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。

【0077】各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。上記構成においては、単純なマトリクス

配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0078】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図8と図9及び図10を用いて説明する。図8は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図9は、図8の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。図10はNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行うための駆動回路のブロック図である。

【0079】図8において、71は電子放出素子を複数配した電子源基板、81は電子源基板71を固定したリアプレート、86はガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85等が形成されたフェースプレートである。82は支持枠であり該支持枠82には、リアプレート81、フェースプレート86がフリットガラス等を用いて接続されている。外囲器88は外囲器であり、例えば大気中あるいは、窒素中で、400~500度の温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

【0080】74は図1における電子放出部に相当する。72、73は表面伝導型電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【0081】外囲器88は上述の如く、フェースプレート86、支持枠82、リアプレート81で構成される。リアプレート81は主に基板71の強度を補強する目的で設けられるため、基板71自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート81は不要とすることができる。即ち、基板71に直接支持枠82を封着し、フェースプレート86、支持枠82、基板71で外囲器88を構成しても良い。一方、フェースプレート86、リアプレート81間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器88の構成することもできる。

【0082】図9は蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜84は、モノクロームの場合は蛍光体のみから成るが、カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材91と蛍光体92とから構成されることができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設けられる目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の、各蛍光体92間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜84における外光反射によるコントラストの低下を抑制することである。ブラックストライプの材料としては、通常よく用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性あり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。

【0083】ガラス基板93に蛍光体を塗布する方法はモノクローム、カラーによらず、沈殿法や印刷等が採用できる。蛍光膜84の内面側には通常メタルバック85が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の

発光のうち内面側への光をフェースプレート86側へ鏡面反射することにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体の保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常フィルミングと呼ばれる）を行い、その後A1を真空蒸着等で堆積することで作製できる。

【0084】フェースプレート86には、更に蛍光膜84の導電性を高めるため、蛍光膜84の外面側に透明電極（不図示）を設けてもよい。

【0085】前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要あり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【0086】図8に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。

【0087】外囲器88は前述の安定化工程と同様に、適宜加熱しながら、イオンポンプ、ソーブシャンポンプなどのオイルを使用しない排気管を通じて排気し、10の -7 Torr程度の真空度の有機物質の十分少ない雰囲気にした後、封止が成される。外囲器88の封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行なう場合もある。これは、外囲器88の封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器88内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、たとえば 1×10^{-5} ないしは 1×10^{-7} 乗Torrの真空度を維持するものである。ここで、表面伝導型電子放出素子のフォーミング処理以降の工程は、適宜設定できる。

【0088】次に、単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した表示パネルを、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成例について、図10を用いて説明する。図10において、101は画像表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタである。105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、VxおよびVaは直流電圧源である。

【0089】表示パネル101は、端子Dox1ないしDoxm、端子Doy1ないしDoyN、及び高圧端子Hvを介して外部の電気回路と接続している。端子Dox1ないしDoxmには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、M行N列の行列状にマトリクス配線された表面伝導型電子放出素子群を一行（N素子）ずつ順次駆動していくための走査信号が印加される。

【0090】端子Dy1ないしDyNには、前記走査信号により選択された一行の表面伝導型電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子Hvには、直流電圧源Vaより、例えば

10K[V]の直流電圧が供給されるが、これは表面伝導型電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為に加速電圧である。

【0091】走査回路102について説明する。同回路は、内部にM個のスイッチング素子を備えるもので（図中、S1ないしSmで模式的に示している）ある。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0[V]（グラウンドレベル）のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子Dx1ないしDxmと電気的に接続するものである。S1ないしSmの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号Tscanに基づいて動作するものであり、実際にはたとえばFETのようなスイッチング素子を組み合わせる事により容易に構成する事が可能である。

【0092】直流電圧源Vxは、本例の場合には表面伝導型電子放出素子の特性（電子放出しきい値電圧）に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0093】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行われるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号Tsyncに基づいて、各部に対してTscanおよびTsftおよびTmryの各制御信号を発生する。

【0094】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から、同期信号成分と輝度信号成分とを分離する為の回路で、一般的に周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できるものである。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上、Tsync信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分を便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0095】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号Tsftにもとづいて動作する。（すなわち、制御信号Tsftは、シフトレジスタ104のシフトクロックであると言い換えても良い。）シリアル/パラレル変換された画像1ライン分（電子放出素子N素子分の駆動データに相当する）のデータは、Id1ないしIdNのN個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0096】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号Tmryに従って適宜Id1乃至IdNの内容を記憶する。記憶され

た内容は、 $I'd1$ ないし $I'dn$ として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0097】変調信号発生器107は、前記画像データ $I'd1$ ないし $I'dn$ の各々に応じて、表面電動型電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子 $Doy1$ ないし $Doy n$ を通じて表示パネル101内の表面電動型電子放出素子に印加される。

【0098】前述したように、本発明を適用可能な電子放出素子は放出電流 Ie に対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧 Vth があり、 Vth 以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出しきい値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出しきい値の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値 Vm を変化させることにより出力電子ビームの強度を制御する事が可能である。また、パルスの幅 Pw を変化させる事により出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【0099】従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【0100】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0101】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものでもアナログ信号式のものでも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行われれば良いからである。

【0102】デジタル信号式を用いる場合には、同期信号分離回路106の出力信号 $DATA$ をデジタル信号化する必要があるが、これは106の出力部にA/D変換器を設ければ良い。これに関連してラインメモリ105の出力信号がデジタル信号かアナログ信号かにより、変調信号発生器107に用いられる回路が若干異なったものとなる。即ち、デジタル信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107は、例えば、高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器(カウンタ)及び計数器の出力値と前記メモリ

の出力値を比較する比較器(コンパレータ)を組み合わせた回路を用いる。必要に応じて、比較器の出力するパルス幅変調された変調信号を表面電動型電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0103】アナログ信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばオペアンプなどを用いた増幅回路を採用でき、必要に応じてレベルシフト回路などを付加することもできる。パルス幅変調方式の場合には、例えば、電圧制御型発振回路(VCO)を採用でき、必要に応じて表面伝導型電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付け加えてもよい。

【0104】このような構成をとり得る本発明の適用可能な画像表示装置においては、各電子放出素子に、容器外端子 $Dox1$ ないし $Doxm$ 、 $Doy1$ ないし $Doy n$ を介して電圧を印加することにより電子放出が生ずる。高圧端子 Hv を通じ、メタルバック85、或は透明電極(不図示)に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0105】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式をあげたが、入力信号はこれに限られるものでなく、PAL、SECAM方式などの他、これよりも、多数の走査線からなるTV信号(例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV)方式をも採用できる。

【0106】次に、はしご型配置の電子源及び画像形成装置について図11、図12を用いて説明する。

【0107】図11は、はしご型配置の電子源の一例を示す模式図である。図11において、110は電子源基板、111は電子放出素子である。112、 $Dx1 \sim Dx10$ は、電子放出素子111を接続するための共通配線である。電子放出素子111は、基板110上に、X方向に並列に複数個配置されている。(これを素子行と呼ぶ)。この素子行が複数個配置されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には、電子放出しきい値以下の電圧を印加する。各素子行間の共通配線 $Dx2 \sim Dx9$ は、例えば $Dx2$ 、 $Dx3$ を同一配線とすることもできる。

【0108】図12は、はしご型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。120はグリッド電極、121は電子が通過するための空孔、122は $Dox1$ 、 $Dox2$ 、 \dots 、 $Doxm$ よりなる容器外端子である。123はグリッド電極

120と接続されたG1、G2、・・・Gnからなる容器外端子、124は各素子行間の共通配線を同一配線とした電子源基板である。図12においては、図8、11に示した部位と同じ部位には、これらの図に付したのと同じ符号を付している。ここに示した画像形成装置と図8に示した単純マトリクス配置の画像形成装置との大きな違いは、電子源基板110とフェースプレート86の間にグリッド電極120を備えているか否かである。

【0109】図12においては、基板110とフェースプレート86の間には、グリッド電極120が設けられている。グリッド電極120は、表面伝導型放出素子から放出された電子ビームを変調するためのものであり、はしご型配置の素子行と直交して設けられたストライプ状の電極に電子ビームを通過させるため、各素子に対応して1個ずつ円形の開口121が設けられている。グリッドの形状や設置位置は図12に示したものに限定されるものではない。例えば、開口としてメッシュ状に多数の通過口を設けることもでき、グリッドを表面伝導型放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

【0110】容器外端子122およびグリッド容器外端子123は、不図示の制御回路と電気的に接続されている。

【0111】本例の画像形成装置では、素子行を1列ずつ順次駆動（走査）していくのと同期してグリッド電極列に画像1ライン分の変調信号を同時に印加する。これにより、各電子ビームの蛍光体への照射を制御し、画像を1ラインずつ表示することができる。本発明の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューター等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置等としても用いることもできる。

【0112】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

電子放出素子として図1に示すタイプの電子放出素子を作成した。図1(a)は本素子の平面図を、図1(b)は断面図を示している。また、図1(a)、(b)中の記号1は基板、2および3は素子に電圧を印加するための一対の素子電極、4は導電性薄膜、5は電子放出部を示す。尚、図中のL1は素子電極2と素子電極3の素子電極間隔、Wは素子電極の長さ、dは素子の長さを表している。

【0113】図2を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。基板1として石英ガラス基板を用い、これを有機溶剤により充分に洗浄後、基板面上にNiからなる素子電極2、3を形成した(図2(a))。素子電極間隔L1は3ミクロンとし、素子電極長さWを500ミクロン、その厚さdを1000Åとした。

【0114】重量濃度2%のポリエチレンイミン水溶液

に、酢酸パラジウム1重量%（モル比でアミノ基：パラジウム=10：1）を加え、2～3時間放置した後不溶物を口別した。得られた黄色の溶液のパラジウム濃度を元素分析や分光分析等によって求め、この溶液を水で薄めてパラジウム重量濃度0.5%となるように調整した。

【0115】上記のパラジウム重量濃度0.5%の黄色溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置によって電極2、3を形成した石英基板の上に電極2、3にまたがるように付与し、80℃で2分乾燥させた。次に350℃で12分焼成して導電性薄膜4を形成した(図2(c))このインクジェット装置による基板への液滴付与工程で、付与された液滴は基板上で凝集することなく顕微鏡観察下では均一な膜が形成されていた。

【0116】次に、真空容器中で素子電極2および3の間に電圧を印加し、導電性薄膜4を通電処理（フォーミング処理）することにより、電子放出部21を作成した(図2(d))。フォーミング処理の電圧波形を図4に示す。

【0117】本実施例では電圧波形のパルス幅T1を1ミリ秒、パルス間隔T2を10ミリ秒とし、三角波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は5Vとし、フォーミング処理は約 1×10^{-6} torrの真空雰囲気下で60秒間行った。このように作成された電子放出部21は、パラジウム元素を主成分とする微粒子が分散配置された状態となり、その微粒子の平均粒径は50Åであった。

【0118】以上のようにして作成された素子について、その電子放出特性を図5の構成の測定評価装置により測定した。本電子放出素子及びアノード電極54は真空装置内に設置されており、その真空装置には不図示の排気ポンプおよび真空計等の真空装置に必要な機器が具備されており、所望の真空下で本素子の測定評価を行えるようになっている。なお本実施例では、アノード電極と電子放出素子間の距離を4mm、アノード電極の電位を1kV、電子放出特性測定時の真空装置内の真空度を 1×10^{-6} torrとした。

【0119】以上のような測定評価装置を用いて、本電子放出素子の電極2及び3の間に素子電圧を印加し、その時に流れる素子電流If及び放出電流Ieを測定したところ、図6に示したような電流－電圧特性が得られた。本素子では、素子電圧7V程度から急激に放出電流Ieが増加し、素子電圧12Vでは素子電流Ifが0.8mA、放出電流Ieが0.4μAとなり、電子放出効率 $\eta = Ie / If$ (%)は0.05%であった。

【0120】以上説明した実施例中、電子放出部を形成する際に、素子の電極間に三角波パルスを印加してフォーミング処理を行っているが、素子の電極間に印加する波形は三角波に限定することなく、矩形波など所望の波形を用いても良く、その波高値およびパルス幅・パル

ス間隔等についても上述の値に限ることなく、電子放出部が良好に形成されれば所望の値を選択することができる。

実施例2

2重量%のポリアリルアミン水溶液に、酢酸パラジウムの8重量%アセトン溶液を1/10容量(モル比でアミノ基:パラジウム=10:1)を加え、エバポレーターによってアセトンを留去した。得られた黄色の溶液のパラジウム濃度を元素分析や分光分析等によって求め、この溶液を水で薄めてパラジウム重量濃度0.2%となるように調整した。この溶液をバブルジェット方式のインクジェット装置により基板に付与することにより、実施例1と同様にして電子放出素子を作成し、電子放出が見られることを確認した。このインクジェット装置による基板への液滴付与工程で、付与された液滴は基板上で凝集することではなく、顕微鏡観察下で均一な薄膜が得られた。

【0121】アノード電極54の替わりに、前述した蛍光膜とメタルバックを有するフェースプレート真空装置内に配置した。こうして電子源からの電子放出を試みたところ蛍光膜の一部が発光し、素子電流 I_e に応じて発光の強さが変化した。こうして本素子が発光表示素子として機能することがわかった。

実施例3

16行16列の256個の素子電極とマトリクス状配線とを形成した基板(図7)の各対向電極に対してそれぞれ実施例1と同様にして有機金属化合物ポリマー水溶液をバブルジェット方式のインクジェット装置により付与し、焼成したのち、フォーミング処理を行い電子源基板とした。

【0122】この電子源基板にリアプレート81、支持枠82、フェースプレート86を接続し真空封止して図8の概念図に従う画像形成装置を作成した。端子 D_{ox1} ないし D_{ox16} と端子 D_{oy1} ないし D_{oy16} を通じて各素子に時分割で所定電圧を印加し端子 H_v を通じてメタルバックに高電圧を印加することによって、任意のマトリクス画像パターンを表示することができた。

比較例1

試薬として容易に入手可能な有機金属化合物として酢酸パラジウムを用いて水溶液を調整したところ、水への溶解度が低いことから飽和水溶液としてもパラジウム重量濃度0.1%であった。この水溶液をインクジェット装置により基板に付与し、実施例1と同様にして電子放出素子の作成を試みたが、1度のインクジェット装置による基板への液滴付与工程では、パラジウム濃度が低すぎるため導電性薄膜形成されず、電子放出形成用薄膜を形成するためには、少なくとも2度インクジェット装置による基板への液滴付与工程が必要であった。しかし、インクジェット装置による基板への液滴付与工程を2回繰り返すことによって電子放出素子作成することができ、電

子放出が見られることも確認した。

【0123】また、インクジェット装置による基板への液滴付与工程では、付与された液滴が基板上で凝集する現象が顕微鏡観察下で確認され、導電性薄膜の中央部が厚くなった膜厚の不均一な薄膜が形成される場合もあった。

【0124】

【発明の効果】以上に説明したように本発明の電子放出素子の製造工程に用いる有機金属化合物ポリマーは非晶質であることから、工程中に結晶が析出して電子放出部形成用薄膜の膜厚のバラツキが大きくなることはない。さらにポリマーの分子量や有機金属化合物ポリマー中の金属含有率を変えることによって、分子オーダーでの金属充填率が変化することから焼成後の導電性薄膜を制御できる可能性もある。

【0125】また、上記の有機金属化合物ポリマーは水溶液とした時の溶液安定性が高いため、本発明の有機金属化合物ポリマーを含む溶液は品質管理が容易で電子放出素子を製造する工程での取り扱いも便利である。しかも本発明の有機金属化合物ポリマーを含む溶液を基板に付与する工程は、水を溶媒とする溶液を用いるので、万一の火災等の事故が起こり難い安全な電子源用導電性薄膜の形成工程である。さらに、本発明の方法に従い電子放出素子を製造するならば、所定の位置に必要なだけの有機金属化合物ポリマーを付与することができ、また前記溶液付与工程が電子放出用薄膜の二次元パターンニング工程をも兼ねるため、材料コストと作業コストを低減することができる。さらに、この二次元パターンニング工程において有機金属化合物ポリマー溶液の液滴は基板へ付与されても凝集することがないため、パターンニング性に優れている溶液であると言える。さらに、二次元パターンの変更が必要となった場合には液体付与手段の制御系を変更するだけで済み、一般には前記制御系のソフトウェアのみの変更で対応可能であるため、フォトマスク等の変更を必要とするフォトリソグラフ技術を用いる製造方法に比べて変更が容易である。従って小量多品種生産に容易に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の適用可能な表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式的平面図及び断面図である。

【図2】 本発明の適用可能な垂直型表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図である。

【図3】 本発明の適用可能な表面伝導型電子放出素子の製造方法の1例を示す模式図である。

【図4】 本発明の適用可能な表面伝導型電子放出素子に際して採用できる通電フォーミングの処理における電圧波形の一例を示す模式図である。

【図5】 測定評価機能を備えた真空処理の一例を示す模式図である。

【図6】 本発明の適用可能な表面伝導型電子放出素子

23

についての放出電流 I_e 、素子電流 I_f と素子電圧 V_f の関係の一例を示すグラフである。

【図7】 本発明の適用可能な単純マトリクス配置した電子源の一例を示す模式図である。

【図8】 本発明の適用可能な画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図9】 蛍光膜一例を示す模式図である。

【図10】 画像形成装置にNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行うための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【図11】 本発明の適用可能な梯子配置の電子源の一例を示す模式図である。

【図12】 本発明の適用可能な画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図13】 従来の表面伝導型電子放出素子の一例を示す模式図である。

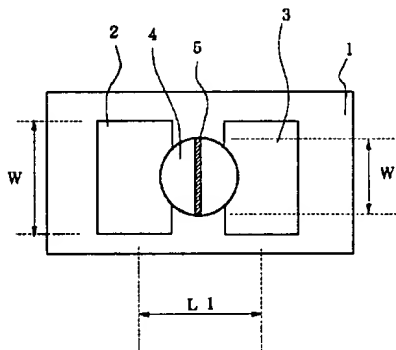
【符号の説明】

1：基板、2、3：素子電極、4：導電性薄膜、5：電子放出部、21：段さ形成部、50：素子電極2、3間の導電性薄膜4を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計、51：電子放出素子に素子電圧 V_f を印加する

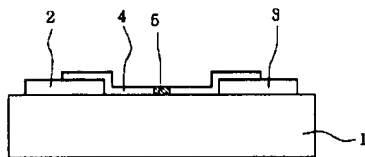
24

ための電源、52：素子の電子放出部より放出される放出電流 I_e を測定するための電流計、53：アノード電極54に電圧を印加するための高圧電源、54：素子の電子放出部より放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極、55：真空装置、56：排気ポンプ、71：電子源基板、72：X方向配線、73：Y方向配線、74：電子放出素子、75：結線、81：リアプレート、82：支持棒、83：ガラス基板、84：蛍光膜、85：メタルバック、86：フェースプレート、87（Hv）：高圧端子、88：外圍器、91：黒色導電材、92：蛍光体、93：ガラス基板、101：表示パネル、102：走査回路、103：制御回路、104：シフトレジスタ、105：ラインメモリ、106：同期信号分離回路、107：変調信号発生器、 V_x および V_a ：直流電圧源、110：電子源基板、111：電子放出素子、112： $D \times 1 \sim D \times 10$ は、前記電子放出素子を配線するための共通配線、120：グリッド電極、121：電子が通過するための空孔、122： $D \times 1$ 、 $D \times 2$ 、 \dots 、 $D \times m$ よりなる容器外端子、123：グリッド電極120と接続されたG1、G2。

【図1】

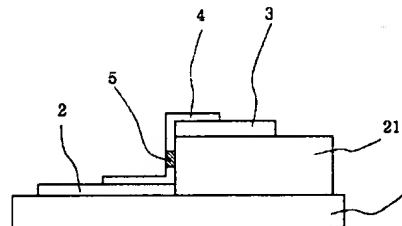


(a)

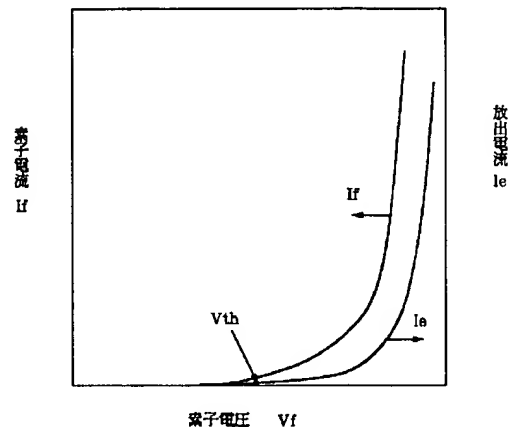


(b)

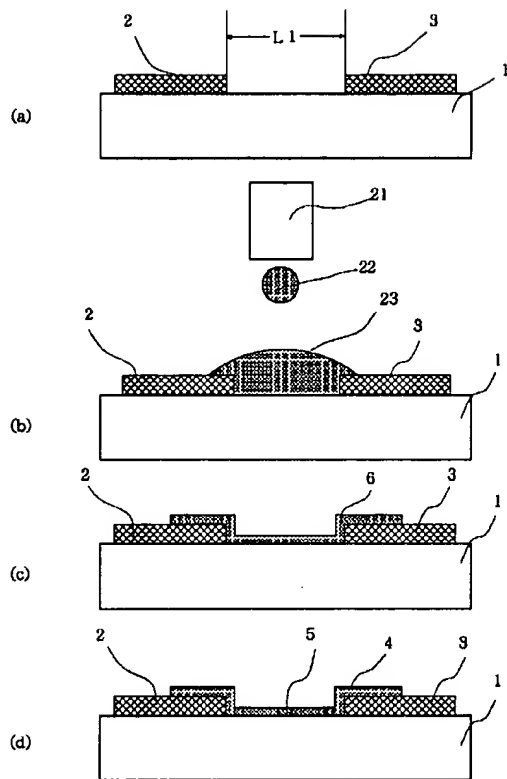
【図2】



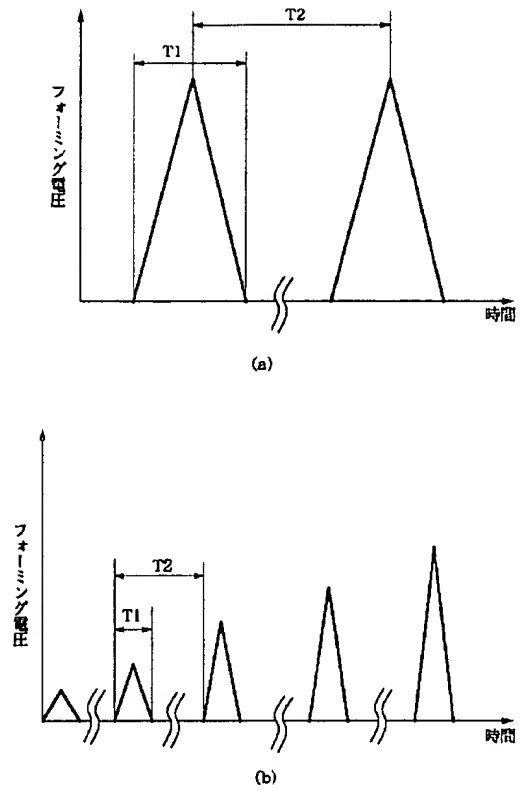
【図6】



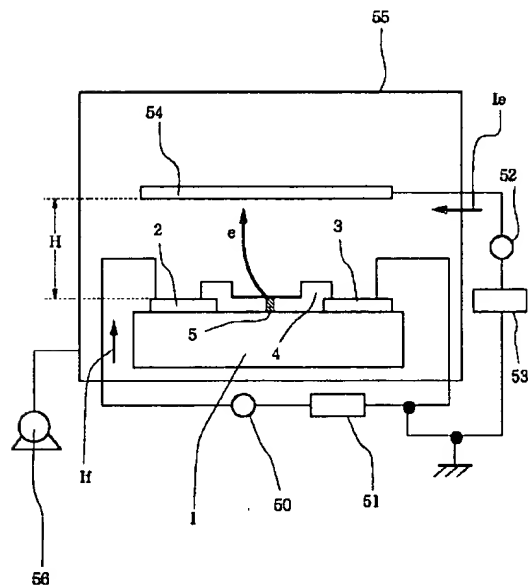
【図3】



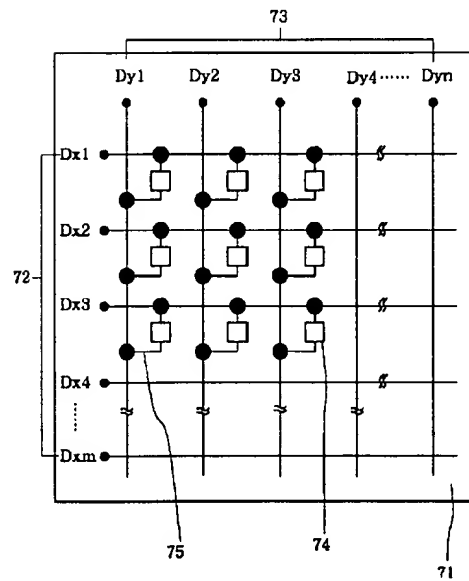
【図4】



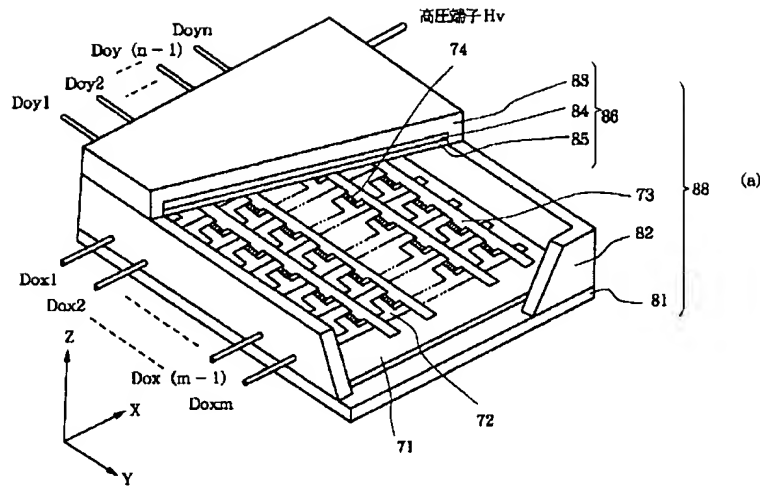
【図5】



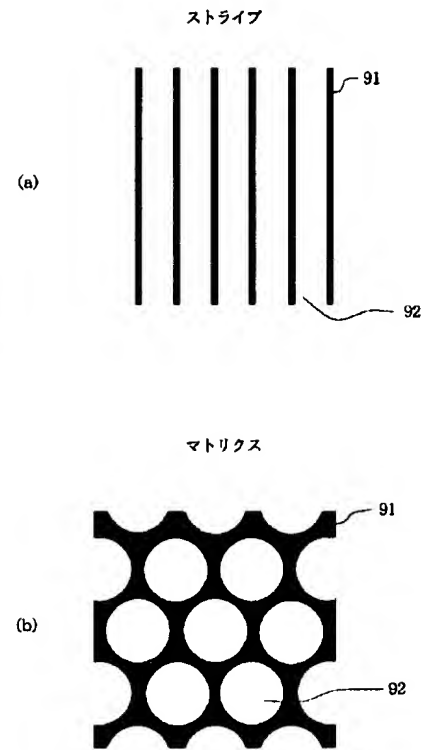
【図7】



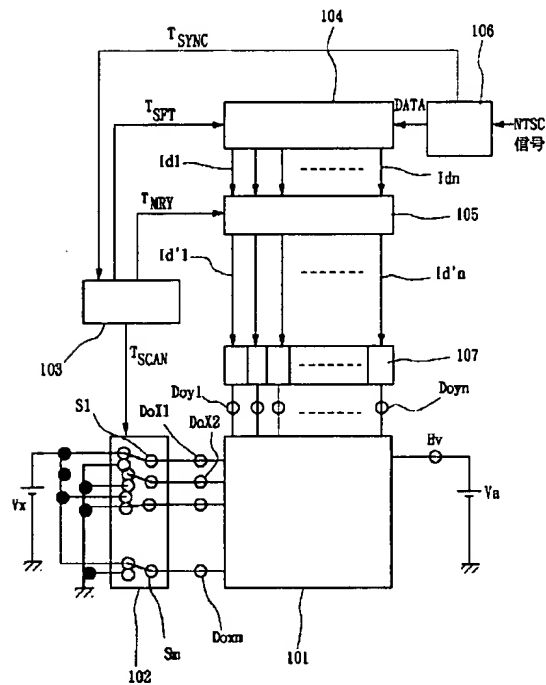
【図8】



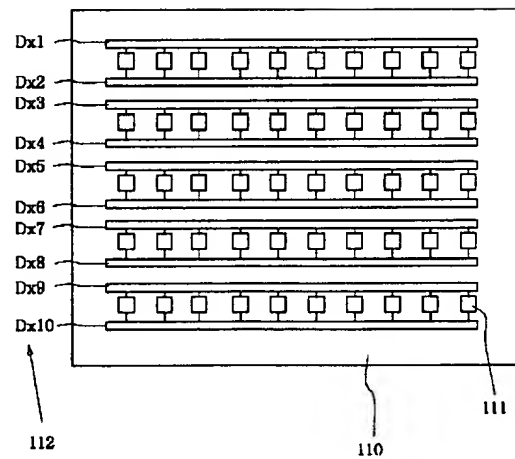
【図9】



【図10】



【図11】



【圖 13】

